

Ag_{2-x}Cu_{0+x}S (x=0.45; 0.8; 1.07) BİRLƏŞMƏSİNDƏ POLİMORF ÇEVİRLMƏLƏR

Y.İ. ALIYEV, A.Q. BABAYEV, F.Q. MƏHƏRRƏMOVA

Azərbaycan MEA Fizika İnstitutu,

Bakı, Az-1143, H. Cavid pr., 33

Ag_{1.55}Cu_{0.45}S, Ag_{1.2}Cu_{0.8}S, Ag_{0.93}Cu_{1.07}S birləşmələri sintez edilmiş, Bricsmen üsulu ilə monokristalları alınmışdır. Yüksəktemperaturlu rentgendifraktometrik metodla kristallardakı polimorf çevrilmələr tədqiq edilmişdir.

Ag₂S-Cu₂S sistemi birləşmələrinin termik, mikrostruktur və yüksəktemperaturlu rentgenanaliz metodları ilə tədqiq edilməsi haqqında məlumatlar [1-6] işlərdə verilmişdir. Göstərilmişdir ki, yüksək temperatur oblastunda Ag₂S və Cu₂S birləşmələrinin hər ikisi ÜMK strukturlu olub, kəsilməz bərk məhlul sırası təşkil edir. α-Ag₂S

kristalının aşağıtemperatur modifikasiyasının α-Cu₂S-də həllolması, əksinə, çox cüzi olub, 340K temperaturda 1.87mol% təşkil edir. Cədvəl 1-də Ag₂S və Cu₂S binar birləşmələrinin strukturu və polimorfizmi haqqında məlumatlar verilmişdir.

Cədvəl 1.

Ag₂S və Cu₂S birləşmələrinin kristal strukturu və modifikasiyaların keçid temperaturu.

Modifikasiya və keçid temperaturu	Kristal qəfəsin parametrləri					Fəza qrupu	ρ _x q/sm ³	Ədəbiyyat
	a(Å)	b(Å)	s(Å)	β	Z			
Ag ₂ S-Monoklin	4.236	6.909	7.888	99.35 ⁰	4	P2 ₁ /C	7,243	7-11
↕ 452 K ↕ Ag ₂ S-HMK	4.864				2	O _h ^q - 1m3m	7,107	
↕ 873 K ↕ Ag ₂ S-ÜMK	6.269				4	Fm3m	5,815	
Cu ₂ S-Monoklin	15.246	11.884	13.494	116.35 ⁰	48	P2 ₁ /n	5,8	12-17
↕ 373 K ↕ Cu ₂ S-Heksaqonal	3.961		6.722			P2 ₁ /mmC	5,785	
↕ 738 K ↕ Cu ₂ S-ÜMK	5.725				4	Fm3m	5,632	

İş [3]-də qeyd edilmişdir ki, bərk halda Ag_{1.55}Cu_{0.45}S, Ag_{1.2}Cu_{0.8}S, Ag_{0.93}Cu_{1.07}S tərkibli aralıq fazalar yaranır və homegenlik oblastı Ag_{1-x}Cu_{1+x}S (0 ≤ x ≤ 1) düsturu ilə ifadə olunur ki, AgCuS (50mol% Ag₂S) birləşməsi də həmin oblastda yerləşir. AgCuS, Ag_{1.55}Cu_{0.45}S, Ag_{1.2}Cu_{0.8}S və Ag_{0.93}Cu_{1.07}S birləşmələrinin polimorf modifikasiyalarının strukturu və çevrilmə temperaturları haqqında ədəbiyyat məlumatları cədvəl 2-də verilmişdir.

AgCuS üçqat birləşməsi otaq temperaturunda, elementar qəfəsin parametrləri a=4,06Å, b=6,66Å, s=7,99Å, fəza qrupu D_{2h}¹⁷-Cmcm, Z=4 olan ortorombik qəfəsdə kristallaşır [3]. AgCuS birləşməsinin aşağıtemperatur ortorombik modifikasiyasının Ag₂S birləşməsinin monoklin strukturu ilə bəzi oxşarlığı var [7]. AgCuS birləşməsinin strukturundakı kükürd və mis atomlarından təşkil olunmuş laylar Ag₂S birləşməsindəki kükürd-gümüş laylarına çox bənzəyir. Bu laylarda hər bir mis atomu ~2.28Å məsafədə yerləşən kükürd atomları ilə əhatə olunmuşdur. Laylar gümüş atomları vasitəsilə birləşir və kükürd-gümüş məsafəsi ~2.28Å-dir.

Qeyd etmək lazımdır ki, AgCuS birləşməsi defektli struktura malikdir və güman etmək olar ki, mis atomları strukturda çatışmayan Ag atomlarını qismən əvəz edirlər.

AgCuS birləşməsindəki polimorf çevrilmələr [19]-də tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, aşağıtemperatur ortorombik modifikasiya 400K temperaturda β-Cu₂S ilə [12] identik olan heksaqonal modifikasiyaya, bu modifikasiya isə 705±2K-də yüksəktemperatur ÜMK modifikasiyasına keçir (Cədvəl 6).

Təqdim olunan işdə yüksəktemperaturlu rentgen metodu ilə Ag_{1.55}Cu_{0.45}S, Ag_{1.2}Cu_{0.8}S, Ag_{0.93}Cu_{1.07}S monokristallarında polimorf çevrilmələr öyrənilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ.

Ag_{1.55}Cu_{0.45}S, Ag_{1.2}Cu_{0.8}S, Ag_{0.93}Cu_{1.07}S birləşmələrinin sintezi və monokristallarının alınması.

Göstərilən tərkiblərin sintezi üçün Ag və Cu təmizlik dərəcəsi 99,999% olan və «B5» markalı S komponentlərindən istifadə edilmişdir. İçərisində müvafiq tərkiblər olan ampulalar sobanın temperaturu stabil olan zonasında yerləşdirilmiş, sonra sobanın temperaturu kükürdün ərimə temperaturuna (T_{sr}=393K) qədər qaldırılmış və kükürd, gümüş və mis arasında reaksiyanın getməsi üçün 3 saat müddətində sobanın temperaturu sabit saxlanılmışdır. Sonra temperatur 50K/saat sürətlə AgCuS-in ərimə temperaturundan (T_{sr}=1357K) yuxarı qaldırılmışdır. Hə-

min temperaturda 3 saat saxlandıqdan sonra soba ampullalarla birlikdə 20K/saat sürətlə otaq temperaturuna qədər soyudulmuşdur.

Alınmış nümunələrin birfazlıqlığını müəyyən etmək üçün mikrostruktur və rentgen-faza analizi aparılmışdır.

$Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$ birləşməsinin tozundan alınmış difraktoqram tetraqonal (cə.d.3), $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$ birləşməsinin tozundan alınmış difraktoqram monoklin (cə.d.4), $Ag_{0.93}Cu_{1.07}S$ birləşməsinin tozundan alınmış difraktoqram isə ortorombik (cə.d.5) qəfəs parametrləri əsasında indeksləşmişdir.

Sintez edilmiş təkilblərin monokristalları Bricmen üsulu ilə alınmışdır. Hər bir tərkib xırdalanmış halda, rüşeymləri seçməyə imkan verən iti uclu ampulaya yerləşdirilmişdir. Ampullaların havası $10^{-3}Pa$ təzyiqlə qədər sorulmuş,

hər ampula növbə ilə sobanın yuxarı hissəsində yerləşdirilmiş və 1400K-dən yuxarı temperatura qədər qızdırılmışdır. Bundan sonra ampullalar 1.5mm/saat sürətlə sobanın temperatur qradienti zonasından keçirilmişdir.

Bu şərtlər daxilində yüksəktemperatur modifikasiyasının kristalları alınır. Ampullalar sobanın temperatur qradientindən keçərkən soyuduqda kristallar yüksək temperatur modifikasiyasından aşağıtemperatur modifikasiyasına keçirlər. Gərginlik və deformasiyanı aradan qaldırmaq məqsədilə aşağıtemperatur modifikasiyasının kristalları 48 saat ərzində sobanın 3-cü zonasında keçid temperaturundan aşağı temperaturda saxlanılmışdır.

Beləliklə, alınmış kristallar təqdim olunan işin tədqiqat obyektləri olmuşdur.

Cədvəl 2.

$AgCuS$, $Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$, $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$ və $Ag_{0.93}Cu_{1.07}S$ birləşmələrinin kristal strukturu və keçid temperaturları haqqında ədəbiyyat məlumatları.

Modifikasiya və keçid temperaturu	Kristal qəfəsin parametrləri					Fəza qrupu	ρ_x q/sm ³	Ədəbiyyat
	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$s(\text{Å})$	β	Z			
$AgCuS$ -Ortorombik	4.06	6.66	7.99		4	Cmcm	6.30	
↕ 366K ↕ Heksaqonal	4.005		6.806		2	$P6_3/mc$	6.350	1-5, 19
↕ 705K ↕ ÜMK	5.729				4	Fmcm	7.186	
$Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$ -Tetraqonal	8.673		11.756		16		6.8	
↕ >373 K ↕ HMK	4.825				2		6.736	1-5
$Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$	-		-		-	-	-	
↕ 424 K ↕ ÜMK	5.999				4		6.532	1-5
$Ag_{0.93}Cu_{1.07}S$ - Ortorombik	4.066	6.628	7.972		4	Cmcm	6.194	
↕ ~373K ↕ Heksaqonal	4.138		7.105		2			1-5
↕ ~453K ↕ HMK	5.961				2			

$Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$, $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$, $Ag_{0.93}Cu_{1.07}S$ kristallarının yüksəktemperatur difraktometrik tədqiqi.

Yüksəktemperaturlu difraktometrik tədqiqatlar $10^{-3}Pa$ vakuum almağa imkan verən yüksəktemperaturlu «URVT-2000» əlavəsi olan DRON-3M (CuK_{α} -şüa, Ni-filtr) difraktometrində aparılmışdır. Difraksiya xətlərinin yazılmasında bucaq ayırıcılığı $\approx 0.1^\circ$, bucaqların təyininə $\Delta\theta = \pm 0.02^\circ$ -dir.

1. **$Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$.** Kristallik $Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$ birləşməsindən otaq temperaturunda (293K) ixtiyari istiqamətli $5 \times 5 \times 2$ mm ölçülü nümunə kəsilmişdir. Bu nümunə üçün $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ bucaq intervalında 15 aydın difraksiya xətləri qeydə alınmışdır (Cədvəl 3-də onlar ulduzla işarələnmişdir). Cədvəl 3-də göstəriləyi kimi, qeydə alınmış bütün

xətlər toz nümunəsindən alınmış xətlərlə üst-üstə düşür və tetraqonal qəfəs parametrləri ilə dəqiq indeksləşirlər.

Otaq temperaturunda difraktoqram çəkildikdən sonra soba işə salınmış və hər 30K-dən sonra difraksiya xətləri çəkilmişdir. Hər çəkilmədən əvvəl nümunənin temperaturu 30 dəqiqə ərzində sabit saxlanılmışdır. Bu zaman 403K temperaturda alınmış difraktoqramdakı xətlərin sayında və intensivliyində dəyişiklik olmamışdır. Yalnız 493K-də əvvəlki bucaq intervalında 7 difraksiya xətti qeydə alınmışdır.

Bu xətlər qəfəs parametrləri $a=4,833X$, $Z=2$, $\rho_x=6,704$ q/sm³ olan HMK strukturunda birqiyətli indeksləşirlər. Nümunəni 673K-ə qədər qızdırdıqda HMK modifikasiya parametrləri $a=5,951X$, $Z=4$, $\rho_x=7,179$ q/sm³ olan ÜMK modifikasiyaya keçir.

Ag_{1.55}Cu_{0.45}S kristalının müxtəlif temperaturlarda alınmış rentgenqramlarının hesabı.

<i>T, K</i>	<i>d_{eksp.} (X)</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d_{hes.} (X)</i>	<i>hkl</i>	Kristal qəfəsin parametrləri
1	3	2	4	5	6
293	6,933	30	6,9410	101	<u>Tetraqonal</u> <i>a</i> =8,673 X <i>c</i> =11,576 X <i>Z</i> =16 <i>ρ</i> =6,981 q/sm ³
	4,812	40	4,8143	102	
	4,319*	60	4,3365	200	
	4,064	40	4,0609	201	
	3,878	30	3,8787	210	
	3,673	40	3,6777	121	
	3,480*	40	3,4705	202	
	3,222	20	3,2221	212	
	3,065	40	3,0664	220	
	2,892	40	2,8910	300	
	2,802*	100	2,8049	301	
	2,746	100	2,7452	104	
	2,484*	60	2,4785	312	
	2,432*	100	2,4072	204	
	2,353*	100	2,3552	321	
	2,164*	40	2,1683	400	
	2,103	20	2,1035	140	
	2,030	30	2,0305	042	
	1,991	20	1,9907	134	
	1,930*	20	1,9276	332	
	1,838	40	1,8389	242	
	1,742*	40	1,7352	404	
	1,677*	20	1,6828	151	
1,611	40	1,6111	424		
1,566*	20	1,5569	415		
1,487	30	1,4878	434		
1,442*	40	1,4406	532		
1,388*	40	1,3882	505		
1,327*	40	1,3229	534		
1,278	30	1,2780	543		
1,219	10	1,2197	551		
1,168	10	1,1689	553		
1,146*	20	1,1458	329		
1,083	20	1,0838	555		
385	4,331	60	4,3334	200	<u>Tetraqonal</u> <i>a</i> =8,667 X <i>c</i> =11,778 X <i>Z</i> =16 <i>ρ</i> =6,951 q/sm ³
	3,490	40	3,4900	202	
	2,805	100	2,8061	301	
	2,488	60	2,4853	312	
	2,437	100	2,4354	204	
	2,356	100	2,3551	321	
	2,168	40	2,1667	400	
	1,931	20	1,9302	332	
	1,745	40	1,7453	404	
	1,679	20	1,6822	151	
	1,567	20	1,5684	415	
	1,443	40	1,4411	532	
	1,396	40	1,3962	505	
	1,328	40	1,3269	534	
1,147	20	1,1493	329		
573	2,438	60	2,4380	200	<u>HMK</u> <i>a</i> =4,876 X <i>Z</i> =2 <i>ρ</i> =6,526 q/sm ³
	1,991	100	1,9906	211	
	1,724	40	1,7239	220	
	1,542	20	1,5419	310	
	1,407	60	1,4076	222	
	1,303	50	1,3032	321	
	1,219	40	1,2190	400	
673	2,974	40	2,9753	200	<u>ÜMK</u> <i>a</i> =5,951X <i>Z</i> =4 <i>ρ</i> =7,179 q/sm ³
	2,103	60	2,1034	220	
	1,793	100	1,7940	311	
	1,717	80	1,7169	222	
	1,487	60	1,4876	400	
	1,365	90	1,3644	331	

2. $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$. Sintez edilmiş $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$ nümunəsinin tozundan alınmış difraktoqramda qeydə alınmış 26 difraksiya xətti $Cu_{1.96}S$ tərkibinə məxsus olan monoklin qəfəs parametrləri əsasında indekslənilir: $a=26,897\text{Å}$, $b=15,745\text{Å}$, $c=13,565\text{Å}$, $\beta=90^{\circ}13'$, $Z=8$, fəza qrupu $P2_1/n$ [12, 15].

Qeyd etmək lazımdır ki, 26 difraksiya xəttindən 13-ü Ag_2S -in monoklin qəfəs parametrləri ilə də indekslənilir.

Temperatur tədqiqatları üçün polimorf keçiddən alınmış yüksəktemperatur modifikasiyasının kristalından istifadə edilmişdir. $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$ -dən otaq temperaturunda ixtiyari istiqamətli $4\times 4\times 2$ mm ölçülü nümunə kəsilmişdir. Bu nümunə üçün $10^{\circ}\leq 2\theta\leq 100^{\circ}$ bucaq intervalında 15 aydın di-

fraksiya xətləri qeydə alınmışdır (Cədvəl 4-də onlar ulduzla işarələnmişdir). Cədvəl 4-də göstəriləndiyi kimi, qeydə alınmış bütün xətlər toz nümunədən alınmış rentgenoqramla üst-üstə düşür.

$Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$ nümunəsinin otaq temperaturunda ikifazlılığı müəyyən edildikdən sonra, nümunənin istiqamətini dəyişmədən soba işə salınmış və 4-cü cədvəldən görüldüyü kimi, 372K-də əvvəlki bucaq intervalında 15 difraksiya xətti əvəzinə yalnız 8 xətt qeydə alınmışdır. Bu difraksiya xətləri $Cu_{1.96}S$ və Ag_2S -in qəfəs parametrləri ilə indekslənilir. Difraksiya xətlərinin sayının azalması, görünür, nümunələrin qızdırılması ilə əlaqədardır.

Cədvəl 4.

$Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$ kristalının müxtəlif temperaturlarda alınmış rentgenoqramlarının hesabı.

T, K	$d_{\text{exp.}}(X)$	I/I ₀	$Cu_{1.96}S$ [12]		Ag_2S [12]		Kristal qəfəsin parametrləri
			$d_{\text{hes.}}(X)$	h k l	$d_{\text{hes.}}(X)$	h k l	
293	6,809	20	6,8089	021	-	-	$Cu_{1.96}S$ <u>Monoklin</u> $a=26,897\text{ X}$ $b=15,745\text{ X}$ $c=13,565\text{ X}$ $\beta=90.13^{\circ}$ $Z=8Cu_{31}S_{16}$ f.q. $P2_1/n$ $\rho_x=7,854\text{ q/sm}^3$
	6,050	20	6,0504	202	-	-	
	4,812	30	4,8150	131	-	-	
	3,882*	40	3,8788	123	3,8801	002	
	3,051*	60	3,0502	433	-	-	
	2,861*	60	2,8684	911	-	-	
	2,607*	100	2,6010	10 11	2,6031	121	
	2,564*	40	2,5646	161	-	-	
	2,522*	40	2,5217	552	-	-	
	2,500*	20	2,4983	022	-	-	
	2,407*	60	2,4055	461	-	-	
	2,307*	60	2,3076	054	2,3178	122	
	2,186*	40	2,1893	271	-	-	
	2,164*	40	2,1656	126	-	-	
	2,090*	40	2,0903	815	2,0931	122	
	2,070*	60	2,0690	164	2,0707	023	
	2,009*	40	2,0081	173	-	-	
	1,947*	60	1,9466	944	1,9400	004	
	1,882	30	1,8817	027	-	-	
	1,801	20	1,8010	237	1,8168	114	
1,720	40	1,7207	291	1,7202	033		
1,681	40	1,6806	292	1,6862	041		
1,486	60	1,4858	309	1,4838	034		
1,393	30	1,3927	468	1,3987	143		
1,262	20	1,2614	488	1,2630	152		
1,126	20	1,1254	499	1,1256	054		
373	2,539	40	2,5371	253	-	-	$Cu_{1.96}S$ <u>Monoklin</u> $a=4,23\text{ X}$ $b=6,91\text{ X}$ $c=7,87\text{ X}$ $\beta=99^{\circ}35'$ $Z=8$ f.q. $P2_1/n$ $\rho_x=7,19\text{ q/sm}^3$
	2,127	40	2,1281	172	-	-	
	2,071	100	2,0730	11 2 3	2,0707	023	
	2,034	40	2,0344	472	2,0163	130	
	1,981	100	1,9812	11 0 4	1,9806	032	
	1,919	60	1,9189	555	1,9144	131	
	1,443	30	1,4436	767	1,4440	142	
	1,097	20	1,0972	5 14 1	1,0965	225	
424	2,998	40	2,9986	200			<u>ÜMK</u> $a=5,997\text{ X}$ $Z=4$, f.q. $Fm3m$ $\rho_x=6,532\text{ q/sm}^3$
	2,119	100	2,1204	220			
	1,808	60	1,8083	311			
	1,733	20	1,7313	222			

373K-də difraksiya xətləri çəkildikdən sonra nümunənin qızdırılması davam etdirilmiş və 424K-də əvvəlki bucaq intervalında 4 yeni difraksiya xətti qeydə alınmışdır ki, bunlar parametrləri $a=5,997\text{Å}$ olan ÜMK yüksəktemperatur modifikasiyasına mənsubdur. Keçid dönən keçiddir və nümunə soyuduqda birfazlı ÜMK modifikasiya əvvəlki ikifazlı hala qayıdır.

3. $Ag_{0.93}Cu_{1.07}S$. $Ag_{0.93}Cu_{1.07}S$ kristalından otaq temperaturunda (293K) ixtiyari istiqamətli $5\times 5\times 2$ mm ölçülü nümunə kəsilmişdir. Bu nümunə üçün $10^{\circ}\leq 2\theta\leq 90^{\circ}$ bucaq intervalında 18 aydın difraksiya xətləri qeydə alınmışdır (Cədvəl 5-də onlar ulduzla işarələnmişdir).

5-ci cədvəldən görüldüyü kimi, qeydə alınmış difraksiya xətlərinin hamısı toz nümunəsindən alınmış rentgen-

qramdakı xətlərlə üst-üstə düşür və tetraqonal qəfəs parametrləri ilə dəqiq indeksləşirlər.

Otaq temperaturunda difraktoqram çəkildikdən sonra soba işə salınmış və nümunə tədricən qızdırılmışdır. 373K-də əvvəl qeydə alınmış 18 difraksiya xətlərinin hamısı yox olmuş və əvvəlki bucaq intervalında 6 yeni xətt yaranmışdır. Bu xətlər, Ag₂S-in ikinci modifikasiyası olan

heksaqonal qəfəsin parametrləri ilə indeksləşirlər. Heksaqonal modifikasiya 469K-də qəfəs parametri $a=5,962\text{Å}$ olan yüksəktemperatur ÜMK modifikasiyasına keçir. Bütün keçidlər dönəndir, yəni nümunə soyudulduqda Ag_{0,93}Cu_{1,07}S kristalı ilkin vəziyyətinə qaydır.

Cədvəl 5.

Ag_{0,93}Cu_{1,07}S kristalının müxtəlif temperaturlarda alınmış rentgenqramlarının hesabı.

T, K	$d_{\text{exp.}} (X)$	I/I_0	$d_{\text{hes.}} (X)$	hkl	Kristal qəfəsin parametrləri
293	3,982*	20	3,9860	002	Ortorombik $a=4,063 X$ $b=6,628 X$ $c=7,974 X$ $Z=4$ f.q. Cmc $\rho_x=6,194 \text{ q/sm}^3$
	3,630*	20	3,6226	101	
	3,458	40	3,4666	110	
	3,309*	60	3,3140	020	
	3,056	40	3,0737	021	
	2,615*	100	2,6153	112	
	2,546	60	2,5579	022	
	2,110*	25	2,1087	113	
	2,071*	40	2,0730	023	
	2,031*	60	2,0330	200	
	1,994*	60	1,9930	004	
	1,884*	60	1,8861	131, 211	
	1,745*	60	1,7453	132, 212	
	1,733	40	1,7333	220	
	1,728*	40	1,7275	114	
	1,709*	40	1,7077	024	
	1,693	40	1,6939	221	
	1,588*	40	1,5893	222	
	1,567	40	1,5690	213	
	1,451	40	1,4528	223	
1,422*	60	1,4261	204		
1,306*	40	1,3077	224		
1,258*	40	1,2598	312, 150		
1,239*	40	1,2392	116, 321		
1,142	20	1,1433	331		
373	2,522	100	2,5222	102	Heksaqonal $a=4,138 X$ $c=7,090 X$ $Z=2$ $\rho_x=6,329 \text{ q/sm}^3$
	2,067	100	2,0690	110	
	1,971	100	1,9753	103	
	1,809	40	1,7917	200, 112	
	1,773	40	1,7714	004	
	1,737	40	1,7387	201	
469	2,979	40	2,9812	200	QÜK $a=5,962 X$ $Z=4$, f. q. Fm3m $\rho_x=6,277 \text{ q/sm}^3$
	2,108	50	2,1080	220	
	1,797	100	1,7977	311	
	1,720	60	1,7212	222	
	1,491	40	1,4906	400	

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ.

Qeyd edildiyi kimi, AgCuS birləşməsinin kristal strukturunun Ag₂S kristalının strukturu ilə bəzi oxşarlığı var. Bu oxşarlıq, AgCuS-in strukturunun c oxu, Ag₂S-in isə b oxu boyunca proyeksiyalarının müqayisəsində daha aydın nəzərə çarpır. Buna baxmayaraq, AgCuS və Ag₂S-dəki modifikasiyaların sayı və keçid temperaturları bir-birindən fərqlənir.

Cədvəl 6-dan göründüyü kimi, tədqiq olunmuş tərkiblərdən yalnız Ag_{0,93}Cu_{1,07}S kristal strukturuna və polimorf keçidlərinə görə AgCuS kristalına uyğun gəlir. Lakin heksaqonal modifikasiyanın ÜMK modifikasiyasına keçidi Ag_{0,93}Cu_{1,07}S kristalında, AgCuS kristalına nisbətən aşağı temperaturda (236K) baş verir.

Ag_{1,55}Cu_{0,45}S kristalında aşağı temperatur tetraqonal modifikasiya 425K-də HMK modifikasiyaya, bu modifikasiya isə 673K temperaturda ÜMK modifikasiyaya keçir.

Ag_{1,2}Cu_{0,8}S kristalı otaq temperaturunda ikifazalıdır. Fazalardan biri Cu_{1,96}S kristalının monoklin qəfəsinin parametrlərini, digəri isə Ag₂S-in monoklin qəfəsinin parametrlərini qəbul edir. 424K temperaturda hər iki modifikasiya eyni vaxtda yüksəktemperatur ÜMK modifikasiyasına çevrilir.

Beləliklə, yüksəktemperatur rentgendifraktometrik metodla Ag_{1,55}Cu_{0,45}S, Ag_{1,2}Cu_{0,8}S, Ag_{0,93}Cu_{1,07}S kristallarında polimorf çevrilmələr tədqiq edilmişdir. Alınmış nəticələr cədvəl 6-da verilmişdir.

AgCuS, Ag_{0.93}Cu_{1.07}S, Ag_{1.55}Cu_{0.45}S və Ag_{1.2}Cu_{0.8}S kristallarının qəfəs parametrləri və keçid temperaturları.

Modifikasiya və keçid temperaturu	Kristal qəfəsin parametrləri				Z	Fəza qrupu	ρ _x q/sm ³
	a(Å)	b(Å)	s(Å)	β			
AgCuS- Ortorombik	4,06	6,66	7,99	-	4	Cmcm	6,30
↕ 366 K							
Heksaqonal	4,005	-	6,806	-	2	P6 ₃ /mmc	6,350
↕ 705 K							
ÜMK	5,729	-	-	-	4	Fm3m	7,186
Ag _{0.93} Cu _{1.07} S-Ortorombik	4,063	6,628	7,974	-	4	Cmcm	6,194
↕ 373 K							
Heksaqonal	4,138	-	7,090	-	2	P6 ₃ /mmc	6,329
↕ 469 K							
ÜMK	5,962	-	-	-	4	Fm3m	6,229
Ag _{1.55} Cu _{0.45} S - Tetraqonal	8,673	-	11,576	-	6	-	6,951
↕ 493 K							
HMK	4,833	-	-	-	2	-	6,704
↕ 673 K							
ÜMK	5,951	-	-	-	4	Fm3m	7,179
Ag _{1.2} Cu _{0.8} S- Monoklin Cu _{1.96} S Monoklin Ag ₂ S	26,897 4,236	15,745 6,909	13,565 7,888	90,13° 99,35°	8 4	P2 ₁ /n P2 ₁ /s	7,859 7,243
↕ 424 K							
ÜMK	5,997	-	-	-	4	Fm3m	6,532

- [1] A.J.Frueh. Zeit. Krist., 1955, v.106, p.299-307.
- [2] A.N.Krestovnikov, A.Yu.Mendelevur, V.M.Qlazov. Neorqanicheskiye materialı, 1968, t.4, №7, s.1280-1281. (in Russian).
- [3] P.Pierre, Y.Clande. Rev. Chem. Miner. 1971. V.8. №1. P.87-97.
- [4] N.Valverde. Z. Phys. Chem. 1968. V.62. №1-4. P.218-220.
- [5] B.J.Skinner. Economic Geology. 1966. V.61. №1.P.1-26.
- [6] R.B.Graf. J. Electrochemical Soc. 1968. V.115. №4. P.433-439.
- [7] A.J.Frueh. Z. Krist. 1958. V.110. P.136-144.
- [8] P.Rahlf. Z. Phys. Chem. 1936. (B)31. P.157-194.
- [9] F.C.Kracek. Trans. Amer. Geophys. Union. 1946. V.27. P.364-368.
- [10] E.Rickert. Z. Phys. Chem. V.21. NOF. P.432-435.
- [11] G.A. Dzhabrailova, Yu.G. Asadov. Neorganicheskie materialı. 1977. T.13. №3. S.423-425. (in Russian)
- [12] T.Howard, Jr.Evans. Zeit. Kristallographie. 1979. V.150. P.299-320.
- [13] N.V. Belov, V.A. Butuzov. Dokl. AN SSSR. 1964. T.54. №8. S.717-720. (in Russian)
- [14] S.Djurle. Acta Chem. Scand. 1958. V.12. №7. P.1415-1426.
- [15] M.Z.Buerger, N.W.Buerger. Am. Mineral. 1944. V.44. P.55-65.
- [16] R.Ueda. J. Phys. Soc. Japan. 1949. V.3. P.287-292.
- [17] M.J.Buerger, B.J.Wuensch. Science. 1963. V.141. P.276-277.
- [18] K.T. Vilke. Metodi virashivaniya kristallov, Izd-vo «Nedra», Leningrad-1968, S.423. (K.Th. Wilke. Methoden der kristallzüchtung, veb deutscher verlag der wissenschaften, Berlin. 1963).

- [19] *R.B. Baykulov, Yu.G. Asadov.* Materiali mejdunarodnoy konferentsii, posvyashennoy 85 letiyu akademika G.B. Abdullaeva, g. Baku. 2003. С.69-75.

Y.I. Aliyev, A.G. Babayev, F.G. Magerramova

POLYMORPHIC TRANSFORMATIONS IN $Ag_{2-x}Cu_{0+x}S(x=0.45; 0.8; 1.07)$

$Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$, $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$, $Ag_{0.93}Cu_{1.07}S$ single crystals are grown by Bridgmen method and synthesized. Polymorphic transformations are investigated in them by high temperature roentgenodiffractometer method.

Ю.И. Алыев, А.Г. Бабаев, Ф.Г. Магеррамова

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В $Ag_{2-x}Cu_{0+x}S(x=0.45; 0.8; 1.07)$

Синтезированы и методом Бриджмена выращены монокристаллы составом $Ag_{1.55}Cu_{0.45}S$, $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$, $Ag_{0.93}Cu_{1.07}S$ и высокотемпературным рентгенодифрактометрическим методом исследованы полиморфные превращения в них.

Received: 17.09.07